

Method of fabricating a plastic-bound gas-diffusion electrode with metallic fuel-cell catalysts

Patent number: DE3710168
Publication date: 1988-10-13
Inventor: WINSEL AUGUST PROF DR (DE)
Applicant: VARTA BATTERIE (DE)
Classification:
- international: C25B11/03; H01M4/86; C25B1/34; B01J23/50; B01J23/42; B01J25/02; B01J23/72; B01J37/16; C08J7/00
- european: B01J31/06, C25B11/03B, C25B11/04D4D, H01M4/88, H01M4/92, H01M4/98, H01M12/06
Application number: DE19873710168 19870327
Priority number(s): DE19873710168 19870327

Abstract of DE3710168

Finished electrode structures which are then subjected to a chemical or electrochemical reduction for the purpose of activation can be produced by rolling dry powder mixtures containing a compound of the catalyst metal (for example Ag₂O, Cu₂O or K₂ [PtCl₆]) and PTFE as binder, which may optionally be intermediately compacted or granulated, to form sheets and rolling the latter into metal grids. Under these conditions alloy catalysts can also be produced by simultaneously using compounds of various noble metals. The gas-diffusion electrode can be used not only for fuel cells, chloralkali electrolysis cells or atmospheric oxygen cells, but for the catalysis of many chemical reactions in the field of general process engineering.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 37 10 168 A 1

②1 Aktenzeichen: P 37 10 168.4
②2 Anmeldetag: 27. 3. 87
④3 Offenlegungstag: 13. 10. 88

Behördeneigentum

⑤1 Int. Cl. 4:
C25B 11/03

H 01 M 4/86
C 25 B 1/34
B 01 J 23/50
B 01 J 23/42
B 01 J 25/02
B 01 J 23/72
B 01 J 37/16
// (C08J 5/00,
C08L 27:18,
C08K 3:10)C08J 7/00
(C08L 27/18,
C08K 3:08)

DE 37 10 168 A 1

⑦1 Anmelder:
Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE

⑦2 Erfinder:
Winsel, August, Prof. Dr., 6233 Kelkheim, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Gasdiffusionselektrode mit metallischen Elektrokatalysatoren

Aus trockenen Pulvermischungen, enthaltend eine Verbindung des Katalysatormetalls (z. B. Ag_2O , Cu_2O oder $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$) und PTFE als Binder, die ggf. zwischenverdichtet und granuliert werden können, lassen sich durch Auswalzen zu Fellen und Einwalzen derselben in Metallnetze fertige Elektrodenstrukturen erhalten, die darauf zum Zwecke der Aktivierung einer chemischen oder elektrochemischen Reduktion unterzogen werden. Unter diesen Bedingungen werden durch den gleichzeitigen Einsatz von Verbindungen verschiedener Edelmetalle auch Legierungskatalysatoren gebildet. Außer für Brennstoffzellen, Chloralkali-Elektrolysezellen oder Luftsauerstoffelemente ist die Gasdiffusionselektrode für die Katalyse vieler chemischer Reaktionen im Bereich der allgemeinen Verfahrenstechnik brauchbar.

DE 37 10 168 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Gasdiffusionselektrode für elektrochemische Zellen, insbesondere Brennstoffzellen, Chloralkali-Elektrolysezellen und Luftsauerstoffelemente, die Elektrokatalysatoren aus Metallen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine nichtmetallische Verbindung des den Katalysator bildenden Metalls und Polytetrafluoräthylen-Pulver (PTFE) gemischt werden, daß die Mischung zur Elektrode geformt wird und daß die fertige Elektrode einer Reduktionsbehandlung in Alkalilauge unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtmetallische Verbindung des Katalysatormetalls zunächst mit einem kleineren Teil des vorgesehenen PTFE-Pulvers in einem schnellaufenden Mischwerk mit intensiver Zerteilungswirkung gemischt wird und daß dieses Mischprodukt vor der Formung zur Elektrode verdichtet, granuliert und als Granulat mit der restlichen Menge des vorgesehenen PTFE-Pulvers erneut intensiv gemischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der PTFE-Anteil an der Erstmischung etwa 2 Gew.-% und an der Zweitmischung etwa 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte nichtmetallische Verbindung des Katalysatormetalls, beträgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Formung der Pulvermischung zur Elektrode durch Auswalzen zu einem Fell in einer Walzvorrichtung und anschließendes Einwalzen desselben in ein Metallnetz erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormetall ein Edelmetall, insbesondere Silber oder Platin, ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtmetallische Verbindung Silberoxid, Ag_2O , ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtmetallische Verbindung ein Alkalisalz der Hexachloroplatin(IV)-säure, H_2PtCl_6 , ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nichtmetallische Verbindungen verschiedener Katalysatormetalle, die zur Legierungsbildung befähigt sind mit PTFE-Pulver gemischt werden.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormetall Raney-Ni und die nichtmetallische Verbindung Cu_2O ist.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormetall Kupfer für die Wasserstoffabscheidung in saurer Lösung ist.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierte Elektrode mit einer benetzenden Flüssigkeit gefüllt und durch Pressen vorzugsweise in einer Walze verdichtet wird, so daß die Enddicke 95 bis 50% der Ausgangsdicke beträgt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Gasdiffusionselektrode für

elektrochemische Zellen, insbesondere Brennstoffzellen, Chloralkali-Elektrolysezellen und Luftsauerstoffelemente, die Elektrokatalysatoren aus Metallen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält.

Es ist bekannt, Gasdiffusions-Elektroden für die Umsetzung von H_2 mit metallischen Katalysatoren, z. B. Nickel, Platin, Palladium und anderen Metallen aus der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente bzw. deren Legierungen, herzustellen.

Es ist ferner bekannt, O_2 -Elektroden auf Basis von Platin, Palladium oder Silber als Katalysatoren herzustellen. Insbesondere bei Edelmetallen verwendet man statt der reinen Metalle auch oft metallisierte Aktivkohle als Katalysatoren.

Sowohl bei den H_2 - als auch bei den O_2 -Elektroden ist es üblich, die Katalysatormetalle in Stützgerüsten festzulegen. Diese können mechanisch feste, elektronisch leitende Sintergerüste sein, welche den Elektroden eine gut benetzbare Struktur verleihen und einen Betrieb bei Gasüberdrücken bis zu 1 bar erlauben. Gemäß DE-PS 15 71 964 läßt sich eine solche Katalysatorelektrode beispielsweise durch Sintern eines Gemisches aus feinem Nickelpulver, Silberkarbonat und einem Porenbildner erhalten.

Es ist aber auch möglich, Elektrokatalysatoren der geschilderten Art in hydrophoben Kunststoffgerüsten einzubetten bzw. hydrophobe Kunststoffe wie Polyäthylen, Polypropylen und insbesondere Polytetrafluoräthylen als Bindemittel zur Verfestigung der Elektrodenstruktur zu benutzen. Derartige Elektroden enthalten oft ein Metallnetz oder Streckmetall als elektronisches Letigerüst, das gleichzeitig die Elektrodenstruktur festigt und flexibilisiert. Ein solcher Elektrodentyp wird z. B. in der DE-OS 34 37 471 beschrieben. Die DE-AS 18 06 703 offenbart eine kunststoffgebundene poröse Elektrode mit duktilem Raney-Silber als Katalysatormaterial.

Schließlich ist es bekannt, bei der Herstellung einer elektrochemisch wirksamen O_2 -Elektrodenstruktur zunächst Silber aus einer Nitratlösung auf PTFE-Pulver niederzuschlagen, welches daraufhin gewaschen, getrocknet und zu einer Elektrodenstruktur ausgewalzt wird. Durch Verwendung einer PTFE-Emulsion kann man das Katalysatormaterial aber auch in pastöser Konsistenz erhalten und in die Maschen eines Trägernetzes einpastieren.

Bei den meisten bekannten Herstellungsverfahren bestehen arbeitstechnische Probleme entweder darin, daß sehr große Unterschiede in den Schüttdichten der metallischen Komponenten einerseits und den Bindemittel und/oder Fillerkomponenten andererseits deren homogene Vermischung bei den Materialansätzen behindern, oder daß die Einbringung der Katalysatormetalle über Tränkprozesse erfolgt, die wiederum zusätzliche Auswasch- und Trocknungsschritte erforderlich machen. Bei Katalysatorelektroden auf Sinterbasis fällt der energieaufwendige Sinterungsprozeß nachteilig ins Gewicht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer hochaktiven Elektrodenstruktur der im Gattungsbegriff definierten Art anzugeben, welches möglichst wenige und dabei problemlose Arbeitsgänge umfaßt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 angegebenen Mitteln gelöst.

Es hat sich gezeigt, daß es vorteilhaft ist, die Elektro-

de zuerst aus Pulvermischungen, deren Bestandteile relativ leicht verfügbar sind und sich im Trockenverfahren gut mischen lassen, fertig zu formen und erst im Zuge einer elektrischen Nachbehandlung in den aktiven Zustand zu versetzen. Das erfindungsgemäße Verfahren kommt dabei mit verhältnismäßig einfachen technischen Einrichtungen aus und erlaubt allein hinsichtlich der Variationsbreite von Korngröße, PTFE-Gehalt und gegebenenfalls Zugabe von Filtern eine sehr individuelle Gestaltung des hydrophil/hydrophoben Porensystems. Ein solcher biporöser Porencharakter ist typisch für gut funktionierende Gaselektroden und wird darauf zurückgeführt, daß die Elektroden hydrophile Poren innerhalb der Katalysatorkornbereiche besitzen, die miteinander kommunizieren aus und erlaubt allein hinsichtlich der Variationsbreite von Korngröße, PTFE-Gehalt und gegebenenfalls Zugabe von Filtern eine sehr individuelle Gestaltung des hydrophil/hydrophoben Porensystems. Ein solcher biporöser Porencharakter ist typisch für gut funktionierende Gaselektroden und wird darauf zurückgeführt, daß die Elektroden hydrophile Poren innerhalb der Katalysatorkornbereiche besitzen, die miteinander kommunizieren aus und erlaubt allein hinsichtlich der Variationsbreite von Korngröße, PTFE-Gehalt und gegebenenfalls Zugabe von Filtern eine sehr individuelle Gestaltung des hydrophil/hydrophoben Porensystems.

Unter diesem Gesichtspunkt ist es im Rahmen der Erfindung besonders günstig, aus der den Elektrokatalysator liefernden nichtmetallischen Verbindung im Gemisch mit wenig Bindemittel ein Granulat herzustellen, dessen Größe der Ausdehnung der gewünschten hydrophilen Katalysatorbereiche entspricht. Aus dem Granulat wird unter Zumischen von weiterem Bindemittel im Trockenmischverfahren eine walzbare Pulvermischung hergestellt, zu einem Fell verwalzt und in die Maschen eines Netzes eingewalzt. Erst dann erfolgt die Reduzierung der das Katalysatormetall enthaltenden Verbindung, entweder auf chemischem oder elektrochemischen Wege.

Die auf Luftsauerstoffelektroden luftseitig stets vorhandene poröse hydrophobe Deckschicht besteht auch hier aus einer porösen PTFE-Folie, die je nach Art des verwendeten Elektrodenmaterials vor dem Reduktionsschritt oder nach diesem in der üblichen Technik aufgebracht werden kann.

Vorzugsweise ist das Katalysatormetall ein Edelmetall, insbesondere Silber oder Platin. Als bevorzugte Verbindungen dieser Metalle werden Silberoxid, Ag_2O , bzw. ein Alkalisalz der Hexachloroplatin(IV)-säure, H_2PtCl_6 , bei der Herstellung der Elektrodenmischung eingesetzt.

Erfindungsgemäß kann der Mischungsansatz auch nichtmetallische Verbindungen verschiedener Katalysatormetalle enthalten, die zur Legierungsbildung befähigt sind und so bei der reduzierenden Behandlung einen Legierungskatalysator bilden.

Die Erfindung soll in den folgenden Beispielen für vorzugsweise Durchführungen des Verfahrens näher dargestellt werden.

1. Hochaktive Silber-Elektrode zur Verwendung als O_2 -Elektrode in Brennstoffzellen und Zink/Luft-Zellen

Ag_2O -Pulver wird mit 2 Gew.-% PTFE-Pulver in einem schnellaufenden Mischwerk zu einem homogenen Pulver unter weitgehender mechanischer Dispergierung des PTFE-Pulvers vermischt. Für diesen Zweck eignet sich in besonderem Maße eine in der DE-PS 29 41 774 beschriebene Messermühle. Dieses Pulver wird anschließend verdichtet und granuliert.

Nach der Granulation werden in dem nämlichen Mischwerk in einer vergleichbar kürzeren Zeit 10 Gew.-% PTFE zugemischt, ohne daß das Granulat dabei in unzulässigem Maße wieder zerschlagen wird. Diese Mischung wird in einem Walzwerk mit einer lichten Weite von 0,25 mm zu einem Fell ausgewalzt und anschließend in die Maschen eines Silbernetzes so eingewalzt, daß

eine Elektrodenstruktur von 0,3 mm Gesamtdicke entsteht. Die Maße des aufnehmenden Silbernetzes sind beispielsweise: Maschenweite 0,5 mm, Drahtstärke 0,14 mm, Maschenform quadratisch.

Dieses Elektrodenmaterial wird in gutleitender Kalilauge kathodisch reduziert. Es bildet sich dabei eine die ganze Elektrode durchdringende hydrophile, sehr filigrane Silberstruktur aus, die die Eigenschaften einer biporösen Elektrode hat. Das erkennt man an der nach dem Waschen und Trocknen hydrophob/hydrophilen Verhaltensweise, die durch das Abperlen von Wassertropfen erkenntlich ist, die aber andererseits auch zur Aufnahme eines Teils der angebotenen wäßrigen Flüssigkeit im Porensystem führt.

Man kann die so hergestellten Elektroden mit einer PTFE-Schicht versehen, man kann sie jedoch auch z. B. mit einem Netz zum Elektrolyten gewandt als O_2 -Elektrode einsetzen, die mit einem sehr geringen O_2 -Druck von 1 bis wenige cm Wassersäule Überdruck betrieben werden kann und in der Lage ist, hohe Stromdichten zu liefern.

Man kann die Elektrode auch chemisch reduzieren, indem man sie in Kontakt mit einer Zinkpulverschüttung bringt. Unter Oxidation des Zinks zum Zinkhydroxid läuft die Silberoxidreduktion mit hoher Geschwindigkeit unter Erwärmung der Lösung ab. Sie ist innerhalb von 10 min beendet.

Eine weitere Möglichkeit der elektrochemischen Reduktion besteht darin, daß man die bandförmige Elektrode gegen eine H_2 -Elektrode, die ebenfalls bandförmig ausgebildet ist, entlädt, indem man sie durch die Entladungszelle laufen läßt und dabei von einem Coil ab und auf einen anderen wie einen Packfilm aufwickelt. Anschließend wird die Elektrode gewässert und getrocknet und entweder mit einer Folie zur Weiterverarbeitung versehen oder ihrem Verwendungszweck entsprechend in eine Chloralkali-Elektrolysezelle, eine Brennstoffzelle oder in eine Zink/Sauerstoff-Zelle eingebaut.

Schließlich kann man die Elektrode auch unreduziert in die Halterung der O_2 -Elektrode einbauen; nach Elektrolytversorgung und Inbetriebnahme der Zelle läuft der stromleitende Vorgang an der Elektrode bevorzugt über die Reduktion des Silberoxids ab, um dann in den kontinuierlichen O_2 -Verzehr überzugehen. Im Falle von Notstrombatterien bietet diese Arbeitsweise eine hohe zusätzliche Anfangskapazität für den Entladevorgang.

Es ist überraschend, daß trotz der insgesamt hydrophoben Erscheinungsform eine Benetzung mit dem Elektrolyten auf den dafür vorgesehenen Bahnen innerhalb der Elektrodenstruktur erfolgt und das Silber dabei zu einem zusammenhängenden Elektronenleitungsgerüst reduziert wird. Die Porosität im gasführenden und im elektrolytführenden Porensystem läßt sich über Korngröße und PTFE-Gehalt weitgehend variieren. Man kann jedoch auch z. B. einen anorganischen Filler wie KCl -Pulver beimischen oder aber auch einen organischen Filler (Zucker). Allerdings muß bei organischen Materialien sehr auf die mögliche Explosionsgefahr geachtet werden. Filler hinterlassen ein zusätzliches hydrophobes Porensystem beim Herauslösen.

Bessere Elektrodeneigenschaften lassen sich oft auch durch Nachverdichten der reduzierten Elektrodenstruktur erzielen. Eine aus 88 Gew.-% Ag_2O und 12% PTFE-Pulver ohne Granulierung hergestellte homogene Silberelektrode wird von 0,22 mm Dicke auf 0,16 mm heruntergewalzt, wobei das Porensystem jedoch satt mit Isopropanol getränkt ist. Obwohl die Elektrode ein

metallisch blankes Aussehen hat, kann sie als Sauerstoffkathode betrieben werden. Bei nur 45 mg Ag/cm² als Katalysatorbelegung hat sie sehr gringe Polarisationswerte. Sie zeigt sogar im Einbau "Netz zum Gas" bessere Werte als umgekehrt.

Dem Silberoxid lassen sich andere Metalloxide beimischen, die bei der Reduktion Metalle bilden, aber bei der Rückoxidation auf dem Potential der arbeitenden Silberelektrode wieder als Oxide vorliegen und eine gewisse stabilisierende, weil diffusionshemmende Wirkung im Silberkatalysator haben. So kann man z. B. Quecksilberoxid dem Silberoxid beimischen oder die Oxide des Selen, Zinns, Bleis und des Nickels. Letzteres besonders in Form des Hydroxids. Eine gewisse diffusionshemmende Wirkung geht auch von Gold, Platin und anderen Edelmetallen aus, die allerdings auf der Oberfläche des Silberkatalysators als Metalle in chemisorbierter oder einlegierter Form vorliegen. Bei der Dotierung mit diesen Metallen empfiehlt es sich, dem Silberoxid von vornherein in sehr feiner Verteilung geeignete Salze der Fremdmetalle beizugeben, z. B. bei den Platinmetallen die sich vom elektrochemisch vierwertigen Platin ableitenden Hexachloroplatinate, wobei allerdings die Verwendung der Platinmetalle die Elektrode sehr verteuert.

In der Fertigungstechnik erfordern diese Dotierungen keine besonderen Maßnahmen, außer der Zugabe, Erstmischung vor der Granulierung oder aber der Zugabe zum Granulat, wenn man die Wirkung des Fremdmetalls oder Oxides nur auf den besonders wichtigen Oberflächenbereich der Katalysatorkörner konzentrieren will.

Statt des 1-wertigen Silberoxids kann auch 2-wertiges Silberoxid als Ausgangsmaterial genommen werden, allerdings ist dieses Material wegen der leichten Zersetzbarkeit sehr viel schwerer zu handhaben, ohne daß es zusätzliche Vorteile bietet.

Bei der Reduktion zum Silbermetall bildet sich ein elektronisch zusammenhängendes Metallgerüst mit großer Oberfläche vom Metallnetz ausgehend aus, das im Betrieb zur Sinterung neigt. Durch eine Temperaturbehandlung schon unter 200°C lassen sich stabilere Strukturen bilden. Jedoch wird man in den meisten Fällen die große Oberfläche wegen der höheren katalytischen Aktivität in Anspruch und eine gewisse Sinterung während des Betriebes in Kauf nehmen.

2. Kupferelektroden mit und ohne Katalysierung

Das geschilderte Herstellungsverfahren von Gaselektroden ist sehr variationsfähig. Eine Kupferelektrode wird in Anwendung des Prinzips der Silberelektrodenherstellung gemäß Beispiel 1 wie folgt hergestellt:

84 g Cu₂O-Pulver werden mit 16 g PTFE-Pulver in einem schnell laufenden Mischer 2mal 30 s lang vermischt. Dabei bildet sich eine rote, wattige Masse, die sich gut zu einem Fell auswalzen und danach in ein Kupfernetz der lichten Maschenweite 0,5 mm und der Drahtstärke 0,15 mm einwalzen läßt. Danach wird das 10 cm breite Elektrodenband in Kalilauge eingebracht und durch kathodischen Stromfluß reduziert, bis es zur Wasserstoffentwicklung kommt. Das Elektrodenband wird gewaschen und danach mit dem Netz vorn zur Gegenelektrode gewendet in schwefelsaure Lösung eingetauscht. Die Wasserstoffabscheidung erfolgt — wie von Elektroden dieser Art bekannt — vorwiegend innerhalb der porösen Struktur, erkennbar daran, daß ein sehr großer Teil des erzeugten Wasserstoffs nach hinten abgegeben wird.

Daraufhin wird ein noch nicht aktiviertes Elektrodenstück mit einer porösen PTFE-Folie versehen, indem unter Verwendung von Isopropanol als Porenflüssigkeit die PTFE-Folie fellsseitig aufgewalzt wird. Diese Elektrode zeigt keinen Elektrolytdurchtritt zum Gasraum; bei leichtem Elektrolytüberdruck sind auf der dem Elektrolyten zugewandten Netzseite kaum noch Wasserstoffblasen zu sehen. Diese verschwinden vollständig, wenn nach der gleichen Technik ein Filterpapier auf die Netzseite gewalzt wird.

Wasserstoff hat an Kupfer eine höhere Überspannung als an Platin. Die fertige Elektrode wird daher in ein Platinierungsbad getaucht und mit Platin katalysiert. Danach stellt sich eine sehr kleine Wasserstoffüberspannung bei der kathodischen Abscheidung ein. Dieselbe Wirkung erzielt man durch eine Beimischung von Platinhexachlorid-Pulver zum Kupferoxidpulver vor der Verarbeitung.

Mit Platin- aber auch mit Palladiumkatalysierung arbeiten diese Elektrodenstrukturen auch als Wasserstoffverzehrelektroden in schwefelsaurer Lösung.

Das bei der elektrochemischen Reduktion in den erfindungsgemäßen Elektroden entstehende metallische Leitgerüst ist sehr gut an das Metallnetz angebunden. Das drückt sich in einem geringen Übergangswiderstand aus. Man kann diese Erscheinung ausnutzen, indem man eine Wasserstoffelektrode für alkalische Lösung zum Beispiel folgendermaßen herstellt:

92 g Raney-Ni werden mit 10 g Cu₂O-Pulver und 8 g PTFE-Pulver im schnell laufenden Mischer 2mal 60 s lang vermischt. Die wattige Masse läßt sich gut zu einem Fell auswalzen und in ein Kupfernetz einwalzen. Danach wird die Elektrode in alkalischer Lösung mit einer Wasserstoffelektrode verbunden und elektrochemisch reduziert. Diese Elektrode hat als Wasserstoffelektrode sowohl anodisch als auch kathodisch einen kleineren spezifischen Flächenwiderstand als eine Struktur, die nur aus Nickel besteht, d. h. Raney-Ni mit 8% PTFE in ein Nickelnetz eingewalzt enthält.

Diese Struktur wird im wasserfeuchten Zustand gegebenenfalls mit Isopropanol getränkt, nochmals nachgewalzt und dabei zum Beispiel von 0,34 auf 0,25 mm verdichtet. Obwohl die Struktur dabei ein metallisch glänzendes Aussehen bekommt, bleibt die biporöse Struktur erhalten, der Widerstand bei der kathodischen Wasserstoffabscheidung in alkalischer Lösung verringert sich nochmals. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Polarisationswerte beim Einbau "Netz zum Gas" jetzt geringer sind als beim Einbau "Netz zum Elektrolyten".

3. Hochaktive Platin-Elektrode zur Verwendung als O₂-Elektrode in Brennstoffzellen und Zink/Luft-Zellen

Bei einer alternativen Ausführung der Erfindung wird z. B. Kaliumhexachloroplatinat, K₂[PtCl₆] mit 1–2 Gew.-% PTFE-Pulver in einem bereits genannten intensiven Mischverfahren — daher auch als reactive mixing bezeichnet — vermischt, danach verdichtet und granuliert.

Das granulierten Material wird nunmehr in eine Elektrodenstruktur wie vorher beschrieben eingewalzt, die z. B. aus einem sehr feinmaschigen Gold-, Platin- oder Silbernetz bestehen kann. Im Falle der Verwendung in H₂-Elektroden kann auch ein Kupfernetz, evtl. sogar ein Nickelnetz genommen werden. Nach dieser Prozedur wird z. B. in alkalischer Lösung durch Reduktion in Kontakt mit Zinkpulver oder durch Aufbringung eines kathodischen Stromes das Hexachloroplatinat zu Platin

reduziert, wobei die Reaktion in überraschend günstiger Weise elektronisch zusammenhängende und mit dem Ableiter kontaktierte mikroporöse Katalysatorbereiche bildet.

Wegen der hohen Platinkosten ist es nicht immer vertretbar, zusammenhängende Walzschichten auf diese Weise zu erzeugen, da sie eine große Katalysatorbeladung pro Flächeneinheit haben. Es hat sich deshalb als nützlich erwiesen, zunächst ein billiges Elektrodengerüst, z. B. aus PTFE-gebundenem Raney-Nickel zu erzeugen, dieses mit einer dünnen Schicht des fein granulierten Materials zu bestreuen und beides zusammen mit einem Nickelnetz in einer Walzvorrichtung zu verdichten. Danach wird in der beschriebenen Weise der Reduktionsvorgang durchgeführt, der sowohl in einer eigenen Reduktionsvorrichtung wie bei den Silberelektroden erfolgen kann oder aber auch in der schon fertig montierten Zelle der vorgesehenen Verwendungsart. Das Ergebnis ist eine Doppelkatalysatoranordnung, die sich die hohe Anspringsfähigkeit der Platinelektroden in Verbindung mit der hohen Speicherkapazität und Eigenaktivität der Raney-Nickel-Elektrode zu eigen macht. Eine derartige Elektrode unterliegt in ihrem Arbeitsbereich nicht der Beschränkung des Nickelhydroxidpotentials, da das Platin auch noch bei sehr positiven Potentialen gegen die reversible H_2 -Elektrode sehr gut als Katalysator arbeitet. Elektroden dieser Art haben nicht nur eine sehr hohe Strombelastbarkeit in mA/cm^2 , sondern sind auch in der Lage, nach einer Überlastung sehr schnell durch autokatalytische Reduktion zu regenerieren, ein Vorgang, der durch das Platin als Startkatalysator bestimmt wird.

Statt eines Raney-Nickel-Trägerbandes für den Einsatz in H_2 -Elektroden kann man auch ein Silber-Elektrodenband oder ein Silberoxid-Trägerband der vorher geschilderten Art für dieses "Zweischicht-Huckepack-Verfahren" verwenden. Auch PTFE-gebundene Aktivkohlebänder eignen sich als Trägerschicht für das Edelmetallgranulat. Hierbei resultiert dann eine O_2 -Elektrode, die durch die hohe katalytische Aktivität der feinteiligen Platinmetalle für die O_2 -Reduktion geprägt ist.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Elektrodenstrukturen mit katalytischer Eigenschaft sind zwar vornehmlich für eine elektrochemische Gasreaktion bestimmt; sie sind jedoch auch für die Durchführung katalytischer Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten im Bereich der allgemeinen Verfahrenstechnik interessant, besonders wenn mit der Reaktionslösung ein lyophiles Verhalten in den Katalysatorpolen zustandekommt, während die Gasporen mit kleinem Überdruck oder drucklos betrieben werden können. Auch der Einsatz für chemische Reaktionen zwischen Gasen ist mit dieser Art flächenhaft ausgebildeter Elektrodenstruktur durchführbar, z. B. die Reaktion von H_2 mit O_2 zu Wasser oder zwischen anderen reaktionsfähigen Gasen, die bei niedrigen Temperaturen nur in Anwesenheit des speziellen Katalysators reagieren. Der Temperaturbereich für den Einsatz dieser Katalysatoren ist durch die thermische Beständigkeit des PTFE gegeben, die im allgemeinen bei $200^\circ C$ für Dauerbeanspruchung, aber auch bis $300^\circ C$ bei nicht zu lang geforderter Lebensdauer möglich ist.

Der verfahrenstechnische Vorteil der Erfindung gegenüber den üblichen Arbeitsweisen ist darin zu sehen, daß ausschließlich pulverförmige Stoffe bei Raumtemperatur trocken gemischt und verdichtet werden, daß temperatúraufwendige Sinterprozesse entfallen und daß zum Zeitpunkt der Aktivierung des Katalysatorma-

terials alle den Charakter der Elektrode bestimmenden Arbeitsschritte bereits erfolgt sind.

- Leerseite -